

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 mai 2001 (25.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/37006 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: G02B 1/11,
C03C 17/34

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03209

(22) Date de dépôt international:
17 novembre 2000 (17.11.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/14423 17 novembre 1999 (17.11.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

Laurent [FR/FR]; 92, rue de Lourmel, F-75015 Paris
(FR). DURANDEAU, Anne [FR/FR]; 85, rue Legendre,
F-75017 Paris (FR). HUH, Norbert [DE/DE]; Grenzs-
trasse 27, 52134 Herzogenrath (DE). STAHLSCHEIDT,
Olaf [DE/DE]; Kruppstrasse 6, 52072 Aachen (DE).
BILBERT, Ulrich [DE/DE]; Schervierstrasse 32, 52066
Aachen (DE).

(74) Mandataires: RENOUS CHAN, Véronique etc.;
Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc,
F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national): CZ, JP, KR, MX, PL, US.

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): JORET,

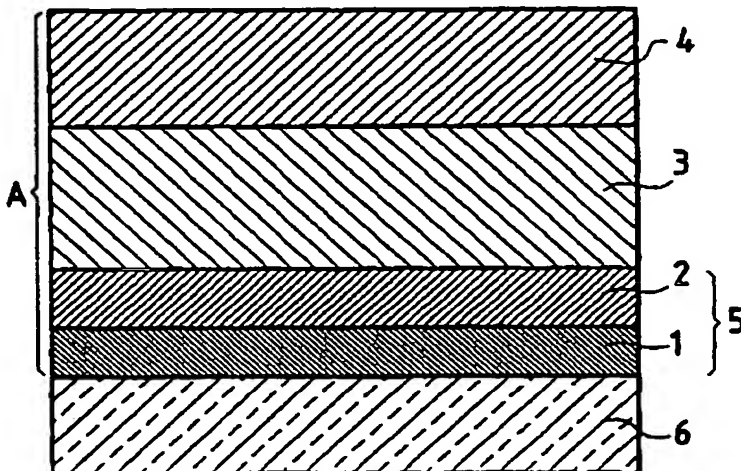
Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE COMPRISING AN ANTIGLARE COATING

(54) Titre: SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate (6), comprising an antiglare coating, consisting of a stack (A) of thin layers of dielectric material with alternately high and low refractive indices. Said stack comprises a first layer (1), with high refractive index n_1 ranging between 1.8 and 2.2 and a geometric thickness e_1 ranging between 5 and 50 nm; a second layer (2), with low refractive index n_2 ranging between 1.35 and 1.65 and geometric thickness e_2 ranging between 5 and 50 nm; a third layer (3), with high refractive index n_3 ranging between 1.8 and 2.2, and geometric thickness e_3 ranging between 70 and 120 nm; a fourth layer (4), with low refractive index n_4 ranging between 1.35 and 1.65 and thickness e_4 of at least 80 nm.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet un substrat transparent (6), comportant un

revêtement antireflet, fait d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles. Cet empilement comporte: une première couche (1), à haut indice, d'indice à réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm; une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm; une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 70 et 120 nm; une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 d'au moins 80 nm.

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/37006 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

5

SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET

10

15 L'invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, destiné à être incorporé dans un vitrage et muni, sur au moins une de ses faces, d'un revêtement antireflet.

Un revêtement antireflet est usuellement constitué d'un empilement de couches minces interférentielles, en général une alternance de couches à
20 base de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer sa réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc son ratio lumière transmise/lumière réfléchie augmenter, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui.
25 Lorsqu'on cherche à atteindre un effet antireflet maximal, il est alors préférable de munir les deux faces du substrat de ce type de revêtement.

Il y a beaucoup d'applications à ce type de produit : il peut servir de vitrage dans le bâtiment, par exemple en tant que présentoir de magasin et verre bombé architectural, afin de mieux distinguer ce qui se trouve dans la
30 vitrine, même quand l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur. Il peut aussi servir de verre de comptoir.

Une application dans l'équipement des véhicules a également été envisagée, notamment pour les voitures, les trains. Conférer un effet antireflet à un parebrise est particulièrement avantageux à plusieurs titres : on peut accroître la transmission lumineuse dans l'habitacle, donc augmenter le confort visuel des passagers. Cela permet aussi de supprimer les réflexions parasites gênant le conducteur, en particulier la réflexion du tableau de bord.

Des exemples de revêtements antireflets sont décrits dans les brevets EP 0 728 712 et WO97/43224.

Cependant, que l'on parle de présentoir, de verre de comptoir, de présentoir ou de parebrise, il s'agit de vitrages qui, contrairement à des vitrages classiques de façade de bâtiment par exemple, se trouvent, une fois montés, en position non nécessairement verticale. Les parebrise sont usuellement inclinés à 60° environ, les vitrines, comptoirs sont souvent bombés, avec des angles d'observation variables.

Or, la plupart des revêtements antireflets mis au point à ce jour ont été optimisés pour minimiser la réflexion lumineuse à incidence normale, sans prendre en compte l'aspect optique du vitrage vu de façon oblique. Il est ainsi connu qu'à incidence normale, on peut obtenir des valeurs de réflexion lumineuse R_L très faibles avec des empilements à quatre couches avec une alternance couche à haut indice / couche à bas indice / couche à haut indice / couche à bas indice. Les couches à haut indice sont généralement en TiO_2 qui présente effectivement un indice très élevé, d'environ 2,45 et les couches à bas indice sont le plus souvent en SiO_2 . Les épaisseurs optiques des couches (le produit de leur épaisseur géométrique par leur indice de réfraction) s'expriment successivement de la façon suivante : $(e_1 + e_2) < \pi/4$ - $e_3 \geq \lambda/2$ - $e_4 = \lambda/4$, avec λ la longueur d'onde moyennée dans le domaine du visible autour de 500 nm et e_1 à e_4 les épaisseurs des quatre couches déposées successivement sur le substrat. IL peut s'agir aussi d'un empilement à trois couches. Dans ce cas, il est préférable que les épaisseurs optiques e_1 , e_2 et

e'3 des couches dans l'ordre de leurs dépôts sur le substrat respectent les conditions suivantes : $\pi/4$ - $\pi/2$ - $\pi/4$.

L'aspect en réflexion, notamment l'intensité de la réflexion lumineuse, n'est cependant pas satisfaisant dès que l'on s'éloigne un peu d'une vision
5 perpendiculaire au vitrage.

Des études ont été faites pour prendre en compte un angle de vision oblique, mais n'ont pas donné non plus pleinement satisfaction : on peut par exemple citer le brevet EP-0 515 847 qui propose un empilement deux couches du type $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ ou à trois couches du type
10 $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ déposées par sol-gel, mais qui n'est pas assez performant.

L'invention a alors pour but de remédier aux inconvénients ci-dessus, en cherchant à mettre au point un revêtement antireflet qui puisse abaisser le niveau de réflexion lumineuse d'un substrat transparent du type verre dans une plage élargie d'angles d'incidence, et plus particulièrement selon une
15 incidence oblique allant de 50 à 70° d'inclinaison par rapport à la verticale, et ceci sans compromettre la faisabilité économique et/ou industrielle de sa fabrication. Subsidiairement, l'invention a pour but la mise au point d'un tel revêtement qui soit en outre apte à subir des traitements thermiques, ceci notamment dans le cas où le substrat porteur est en verre qui, dans son
20 application finale, doit être recuit, bombé ou trempé.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction
25 alternativement forts et faibles, notamment à effet antireflet à incidence oblique, et se définissant de la façon suivante. Il comporte successivement :

- une première couche 1 à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,
- une seconde couche 2 à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,
- 30 ➤ une troisième couche 3 à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2, d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 70 et 120 nm,

une quatrième couche 4 à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique e_4 d'au moins 80 nm.

Au sens de l'invention, on comprend par "couche" soit une couche unique, soit une superposition de couches où chacune d'elles respecte l'indice de réfraction indiqué et où la somme de leurs épaisseurs géométriques reste également la valeur indiquée pour la couche en question.

Au sens de l'invention, les couches sont en matériau diélectrique, notamment du type oxyde ou nitrure comme cela sera détaillé ultérieurement. On n'exclut cependant pas qu'au moins l'une d'entre elles soit modifiée de façon à être au moins un peu conductrice, par exemple en dopant un oxyde métallique, ceci par exemple pour conférer à l'empilement antireflet également une fonction anti-statique.

L'invention s'intéresse préférentiellement aux substrats verriers, mais s'applique aussi aux substrats transparents à base de polymère, par exemple en polycarbonate.

L'invention porte donc sur un empilement antireflet de type à quatre couches. C'est un bon compromis, car le nombre de couches est suffisamment important pour que leur interaction interférentielle permette d'atteindre un effet antireflet important. Cependant, ce nombre reste suffisamment raisonnable pour qu'on puisse fabriquer le produit à grande échelle, sur ligne industrielle, sur des substrats de grande taille.

Les critères d'épaisseur et d'indice de réfraction retenus dans l'invention permettent d'obtenir un effet antireflet à large bande de basse réflexion lumineuse, et ceci même à des angles d'incidence élevés comme 50 jusqu'à 70°, ce qui est exceptionnel (cela n'empêche pas, bien sûr, les empilements antireflets de l'invention d'abaisser également la réflexion lumineuse à incidence normale).

La sélection de ces critères a été délicate, car les inventeurs ont pris en compte la faisabilité industrielle du produit ainsi que l'aspect en réflexion lumineuse à deux niveaux : à la fois en voulant minimiser la valeur de réflexion lumineuse R_L à incidence oblique en elle-même, mais aussi en

voulant obtenir pour cette réflexion lumineuse oblique une colorimétrie satisfaisante, c'est-à-dire une couleur en réflexion dont la teinte et l'intensité étaient acceptables sur le plan esthétique.

Les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'abaissement d'au
5 moins 3 ou 4% de la valeur de R_L entre 50 et 70° (selon l'illuminant D_{65} , et préférentiellement l'obtention de valeurs de a^* et b^* dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) négatives pour cette même réflexion lumineuse. Cela se traduit par une diminution significative des reflets et une couleur dans les bleu-verts en réflexion qui est actuellement jugée esthétique dans de
10 nombreuses applications, notamment dans l'industrie automobile.

Les deux caractéristiques peut-être les plus marquantes de l'invention sont les suivantes :

➡ d'une part, par rapport à un empilement antireflet à quatre couches standard, l'épaisseur de la dernière couche, à bas indice, a été
15 significativement augmentée : son épaisseur préférée est supérieure à la valeur de $\lambda/4$ utilisée habituellement,
➡ d'autre part, il a été découvert que contrairement au choix fait habituellement pour les couches à haut indice, il n'était pas nécessaire et il était même désavantageux, de choisir des matériaux à indice très élevé
20 comme le TiO_2 . Il s'est avéré qu'il était plus judicieux au contraire d'utiliser pour ces couches des matériaux d'indice de réfraction plus modéré, notamment d'au plus 2,2. Cela va ainsi à l'encontre de l'enseignement connu sur les empilements antireflet en général.

Les inventeurs ont ainsi exploité le fait qu'à incidence oblique, le
25 spectre de basse réflexion s'élargissait, et que l'on pouvait ainsi se permettre d'utiliser les matériaux dont l'indice est autour de 2, comme l'oxyde d'étain SnO_2 ou le nitrure de silicium Si_3N_4 . Par rapport au TiO_2 notamment, ces matériaux présentent l'avantage d'avoir des vitesses de dépôt bien plus élevées quand on utilise la technique de dépôt dite de pulvérisation
30 cathodique. Dans cette gamme modérée d'indices, on a également un choix plus important de matériaux pouvant être déposés par pulvérisation

cathodique, ce qui offre plus de souplesse dans la fabrication industrielle et plus de possibilités pour ajouter des fonctionnalités supplémentaires à l'empilement comme cela sera détaillé ci-dessous.

Ces matériaux à indice "modéré" offrent aussi plus de souplesse sur le plan strictement optique : il a été découvert qu'ils permettaient d'ajuster plus finement le "couple" de valeurs définissant le plus justement la réflexion lumineuse (côté couche) du substrat, à savoir d'une part la valeur de réflexion lumineuse R_L et d'autre part les valeurs de a^* et b^* lui correspondant à incidence oblique (comme cela ressortira des exemples détaillés par la suite, il est en effet possible de privilégier davantage l'une ou l'autre de ces deux valeurs selon l'objectif ou l'application visés).

Ils permettent également de rendre l'empilement globalement moins sensible optiquement, notamment sur le plan colorimétrique, aux variations d'épaisseur des couches dans l'empilement ainsi qu'aux variations dans les angles d'incidence avec lesquels les verres sont observés.

Sont données ci-après les gammes préférées des épaisseurs géométriques et des indices des quatre couches de l'empilement selon l'invention :

➡ pour la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice :

➡ n_1 et/ou n_3 sont avantageusement compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10,

➡ e_1 est avantageusement compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm ou entre 15 et 25 nm,

➡ e_3 est avantageusement inférieur ou égal à 120 ou à 110 nm et est notamment d'au moins 75 nm,

➡ la deuxième et/ou la quatrième couche, celles à bas indice :

➡ n_2 et/ou n_4 sont avantageusement compris entre 1,35 (ou 1,40) et 1,55,

➡ e_2 est avantageusement compris entre 5 et 50 nm, et est notamment inférieur ou égal à 35 ou à 30 nm, en étant notamment compris entre 10 et 35 nm,

➡ e_4 est avantageusement supérieur ou égal à 90 ou 80 nm, et est notamment inférieur ou égal à 120 ou 110 nm.

Selon une variante de l'invention, on peut remplacer la première couche 1 à haut indice et la seconde couche 2 à bas indice par une couche
5 unique 5 à indice de réfraction dit "intermédiaire" e_5 , notamment compris entre 1,65 et 1,80 et ayant de préférence une épaisseur optique $e_{\text{opt.5}}$ comprise entre 50 et 140 nm (de préférence 85 à 120 nm). Dans les empilements antireflets conventionnels à trois couches, optimisés pour une vision perpendiculaire, cette épaisseur est plutôt au-dessus de 120 nm. Cette
10 couche à indice intermédiaire a un effet optique similaire à celui d'une séquence couche à haut indice / couche à bas indice quand il s'agit de la première séquence, des deux couches les plus proches du substrat porteur de l'empilement. Elle présente l'avantage de diminuer le nombre global de couches de l'empilement. Elle est de préférence à base d'un mélange entre
15 d'une part de l'oxyde de silicium, et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane. Elle peut aussi être à base d'oxynitrure ou oxycarbure de silicium et/ou à base d'oxynitrure d'aluminium.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la première et/ou la
20 troisième couche, celles à haut indice, sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc ZnO, l'oxyde d'étain SnO₂, l'oxyde de zirconium ZrO₂. Ils peuvent aussi être à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium Si₃N₄ et/ou le nitrure d'aluminium AlN.

Utiliser une couche en nitrure pour l'une ou l'autre des couches à haut
25 indice, notamment la troisième au moins, permet d'ajouter une fonctionnalité à l'empilement, à savoir une capacité à mieux supporter les traitements thermiques sans altération notable de ses propriétés optiques. Or, c'est une fonctionnalité qui est importante pour les vitrages du type parebrise, comptoir de magasin, car il s'agit de vitrage devant subir des
30 traitements thermiques à haute température, du type bombage, trempe, recuit, opération de feuillette, où les verres doivent être chauffés à au

moins 120°C (feuilletage) jusqu'à 500 à 700°C (bombage, trempe). Il devient alors décisif de pouvoir déposer les couches minces avant le traitement thermique sans que cela pose de problème (déposer des couches sur un verre bombé est délicat et coûteux, il est beaucoup plus simple sur le plan industriel de faire les dépôts avant tout traitement thermique).

On peut ainsi avoir une seule configuration d'empilement antireflet que le verre porteur soit ou non destiné à subir un traitement thermique.

Même s'il n'est pas destiné à être chauffé, il reste intéressant d'utiliser au moins une couche en nitrure, car elle améliore la durabilité mécanique et chimique de l'empilement dans son ensemble.

Selon un mode de réalisation particulier, la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice, peuvent en fait être constituées de plusieurs couches à haut indice superposées. Il peut tout particulièrement s'agir d'un bicouche du type $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$. L'avantage en est le suivant : le Si_3N_4 tend à se déposer un peu moins facilement, un peu plus lentement qu'un oxyde métallique classique comme SnO_2 , ZnO ou ZrO_2 par pulvérisation cathodique réactive. Pour la troisième couche notamment, qui est la plus épaisse et la plus importante pour protéger l'empilement des détériorations éventuelles résultant d'un traitement thermique, il peut être intéressant de dédoubler la couche de façon à mettre juste l'épaisseur suffisante de Si_3N_4 pour obtenir l'effet de protection vis-à-vis des traitements thermiques voulus, et à "compléter" optiquement la couche par du SnO_2 ou du ZnO .

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la seconde et/ou la quatrième couche, celles à bas indice, sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou d'oxycarbure de silicium ou encore à base d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium. Un tel oxyde mixte tend à avoir une meilleure durabilité, notamment chimique, que du SiO_2 pur (Un exemple en est donné dans le brevet EP- 791 562). On peut ajuster la proportion respective des deux oxydes pour obtenir l'amélioration de durabilité escomptée sans trop augmenter l'indice de réfraction de la couche.

Le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut être particulier, par exemple extra-clair du type "Diamant", ou clair du type "Planilux" ou teinté du type "Parsol", trois produits commercialisés par Saint-Gobain Vitrage, ou encore être de type "TSA" ou "TSA ++" comme décrit dans le brevet EP 616 883. IL peut aussi s'agir de verres éventuellement teintés comme décrit dans les brevets WO 94/14716; WO 96/00194, EP 0 644 164 ou WO 96/28394. Il peut être filtrant vis-à-vis de rayonnements du type ultraviolet.

Le ou les substrats peuvent avoir subi des traitements thermiques, que l'empilement antireflet selon l'invention est à même de supporter, comme un recuit, une trempe, un bombage ou même un pliage, c'est-à-dire un bombage avec un très petit rayon de courbure (application pour les vitrines, comptoirs de magasins en particulier), tout particulièrement quand au moins la troisième couche de l'empilement à haut indice contient du nitrure de silicium ou d'aluminium. Cela signifie que de tels traitements thermiques n'affectent pas ou quasiment pas la durabilité mécanique et chimique de l'empilement, et n'entraînent pas (ou très peu) de modifications de ses propriétés optiques.

L'invention a également pour objet les vitrages incorporant les substrats munis de l'empilement de couches défini plus haut. Le vitrage en question peut être "monolithique" c'est-à-dire composé du seul substrat revêtu de l'empilement de couches sur une de ses faces. Sa face opposée peut être dépourvue de tout revêtement antireflet, en étant nue ou recouverte d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité. Il peut s'agir d'un revêtement à fonction anti-solaire (utilisant par exemple une ou plusieurs couches d'argent entourées de couches en diélectrique, ou des couches en nitrures comme TiN ou ZrN ou en oxydes métalliques ou en acier ou en alliage Ni-Cr), à fonction bas-émissive (par exemple en oxyde de métal dopé comme $\text{SnO}_2:\text{F}$ ou oxyde d'indium dopé à l'étain ITO ou une ou plusieurs couches d'argent), à fonction anti-statique (oxyde métallique dopé ou sous-stoechiométrique en

oxygène), couche chauffante (oxyde métallique dopé, Cu, Ag par exemple) ou réseau de fils chauffants (fils de cuivre ou bandes sérigraphiées à partir de pâte à l'argent conductrice), anti-buée (à l'aide d'une couche hydrophile), anti-pluie (à l'aide d'une couche hydrophobe, par exemple à base de polymère fluoré), anti-salissures (revêtement photocatalytique comprenant du TiO_2 au moins partiellement cristallisé sous forme anatase) .

Ladite face opposée peut aussi être munie d'un empilement antireflet, pour maximiser l'effet antireflet recherché. Dans ce cas, soit il s'agit également d'un empilement antireflet répondant aux critères de la présente invention, soit il s'agit d'un autre type B de revêtement antireflet.

Un vitrage particulièrement intéressant incorporant un substrat revêtu selon l'invention a une structure feuilletée, qui associe deux substrats verriers à l'aide d'une ou plusieurs feuilles en matériau thermoplastique comme le polyvinylbutyral PVB.. Dans ce cas, l'un des deux substrats est muni, en face externe (opposée à l'assemblage du verre avec la feuille thermoplastique), de l'empilement (A) antireflet selon l'invention. L'autre verre, en face externe également, pouvant comme précédemment, être nu, revêtu de couches ayant une autre fonctionnalité, revêtu du même d'empilement (A) antireflet ou d'un autre type (B) d'empilement antireflet, ou encore d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité comme dans le cas précédent (cet autre revêtement peut aussi être disposé non pas sur une face opposée à l'assemblage, mais sur une des faces de l'un des substrats rigides qui se trouve tournée du côté de la feuille thermoplastique d'assemblage). De façon conventionnelle, on numérote les faces des vitrages en partant de la face la plus extérieure. Ainsi, on peut avoir l'empilement antireflets selon l'invention en faces 1 et/ou 4 (c'est-à-dire sur la face des verres tournées vers l'extérieur du vitrage, quand il y a deux verres).

On peut ainsi munir le vitrage feuilleté d'un réseau de fils chauffants, d'une couche chauffante ou d'un revêtement anti-solaire à l'"intérieur" du feuilleté (donc en faces 2 et/ou 3). Des revêtements anti-solaires à base de deux couches d'argent intercalées avec trois couches ou multi-couches en

matériau diélectrique particulièrement appropriés sont décrits dans les brevets EP 638 528, EP 718 250, EP 844 219 et EP 847 965.

Selon une autre variante, au lieu de déposer le revêtement anti-solaire sur l'un des substrats rigides (l'un des verres), on peut le déposer sur une
5 feuille de polymère du type PET (polyéthylène téréphtalate), que l'on vient disposer entre deux feuilles de polymère thermoplastique du type PVB avant feuilletage avec les deux verres. Ce type de configuration est notamment décrite dans les brevets EP 758 583 et US 5 932 329, EP 839 644, WO99/45415 et EP 1 010 677.

10 On peut disposer en "extérieur" (donc en faces 1 ou 4, sur la face non recouverte de l'empilement antireflets selon l'invention) une couche anti-salissures (par exemple à base de TiO_2 photocatalytique comme décrit dans les brevets WO 97/10186, WO 97/10185 ou WO 99/44954), ou encore une couche hydrophile ou hydrophobe.

15 On peut ainsi avoir des configurations du type :

revêtement (A) antireflet/verre/PVB/verre nu ou fonctionnalisé antisalissures,
hydrphile ou hydeophobe

revêtement (A) antireflet/verre/PVB/verre/revêtement antireflet (A) ou(B)
revêtement (A) antireflet/verre/PVB/PET muni sur une de ses faces d'un revêtement
20 antisolaire/PVB/verre/revêtement antireflet (A) ou(B) optionnel

revêtement (A) antireflet/verre/PVB/revêtement antisolaire /verre/revêtement
antireflet (A) ou (B) optionnel

revêtement (A) antireflet/verre/revêtement antisolaire/PVB/verre/revêtement
antireflet (A) ou (B) optionnel

25 Ces configurations, notamment avec les deux substrats bombés et/ou trempés, permettent l'obtention d'un vitrage automobile, et notamment d'un parebrise très avantageux : en effet, les normes imposent dans les automobiles des parebrise à haute transmission lumineuse, d'au moins 75% en incidence normale selon les standards européens. Grâce à l'incorporation de
30 revêtements antireflets dans une structure feuilletée de parebrise usuelle, la transmission lumineuse du vitrage s'en trouve augmentée, par exemple d'au moins 6%, ce qui est avantageux car cela permet d'apporter plus de lumière

dans l'habitacle du véhicule assurant plus de confort et de sécurité. Dans une autre utilisation, la baisse de réflexion lumineuse peut servir à abaisser la transmission énergétique tout en étant encore aux normes en terme de transmission lumineuse. On peut ainsi augmenter l'effet anti-solaire du parebrise, par exemple par absorption des substrats en verre en utilisant des substrats verriers davantage teintés. Concrètement, on peut ainsi faire passer la valeur de réflexion lumineuse d'un parebrise feuilleté standard de 13.6% à moins de 6.5 %, tout en abaissant sa transmission énergétique d'au moins 7% par exemple en la faisant passer de 48.5 à 41.5 %, avec une transmission lumineuse constante de 75%.

Choisir un autre revêtement antireflet de type (B) pour l'autre face du vitrage (qu'il soit monolithique ou feuilleté) peut répondre à différents objectifs. Il peut être souhaitable que le second revêtement soit encore plus simple à fabriquer et qu'il possède donc un nombre inférieur de couches. Il peut aussi être intéressant de différencier le niveau de durabilité requis pour les deux revêtements selon leur degré d'exposition à des agressions mécaniques ou chimiques. Ainsi, pour un vitrage équipant un véhicule, il peut être judicieux d'équiper la face extérieure du vitrage d'un revêtement plus durable, même s'il est optiquement moins performant, que la face intérieure dirigée vers l'habitacle (il suffit de penser par exemple à l'agression mécanique répétée des balais d'essuie-glace pour les parebrise).

L'invention comprend aussi les vitrages munis de l'empilement antireflets de l'invention et qui sont des vitrages multiples, c'est-à-dire utilisant au moins deux substrats séparés par une lame de gaz intermédiaire (double ou triple vitrage). Là encore, les autres faces du vitrages peuvent être également traitées antireflets ou présenter une autre fonctionnalité.

A noter que cette autre fonctionnalité peut aussi consister à disposer sur une même face l'empilement antireflets et l'empilement ayant une autre fonctionnalité (par exemple en surmontant l'antireflets d'une très fine couche de revêtement anti-salissures.)

Une plus grande durabilité peut être obtenue en diminuant le nombre de couches, voire en en gardant qu'une seule, pour minimiser les contraintes internes dans l'empilement et les risques de délamination, et/ou en adaptant le procédé de dépôt des couches. Il est connu que des dépôts à chaud, utilisant les techniques de pyrolyse par exemple, permettent d'obtenir des couches plus adhérentes, plus solides que des dépôts à froid, par exemple par pulvérisation cathodique.

Ce revêtement antireflet de type B peut être choisi parmi l'un des revêtements suivants :

- 10 ➡ une seule couche à bas indice, d'indice de réfraction inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment de l'ordre de 1,35 à 1,48. Il s'agit de préférence d'une couche de SiO_2 d'épaisseur comprise entre 80 et 120 nm, que l'on peut déposer par sol-gel, CVD, décharge couronne ou pulvérisation,
- 15 ➡ une seule couche encore, mais dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur pour en améliorer les performances. Il peut notamment s'agir d'une couche à base d'oxynitride de silicium SiO_xN_y , avec x et y variant dans son épaisseur, ou à base d'oxyde mixte de silicium et de titane $\text{Si}_2\text{Ti}_{1-z}\text{O}_2$, avec z variant dans l'épaisseur de la couche. Ce type de revêtement peut être déposé par CVD plasma et est détaillé dans le brevet FR98/16118 du 21
20 décembre 1998,
- ➡ un empilement à deux couches comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8 (notamment en oxyde d'étain SnO_2 , de zinc ZnO , de zirconium ZrO_2 , de titane TiO_2 , en nitrure de silicium Si_3N_4 et/ou d'aluminium AlN), puis une couche à bas indice inférieur à 1,65, notamment en oxyde, 25 oxynitride ou oxycarbure de silicium,
- ➡ un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,80, du type oxycarbure ou oxynitride de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice égal ou supérieur à 1,9 comme SnO_2 , ZnO , ZrO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , et à nouveau une couche à bas indice 30 inférieur à 1,65 en SiO_2 ou oxyde mixte de silicium et d'aluminium

(éventuellement fluoré selon le brevet EP-791 562 précité) comme peuvent l'être toutes les autres couches en oxyde mixte Si, Al mentionnées plus haut).

L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement antireflet (A) selon l'invention. Un procédé
5 consiste à déposer l'ensemble des couches, successivement les unes après les autres, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique ou par décharge couronne. Ainsi, on peut déposer les couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène et les couches en nitrure en présence d'azote. Pour
10 faire du SiO_2 ou du Si_3N_4 , on peut partir d'une cible en silicium que l'on dope légèrement avec un métal comme l'aluminium pour la rendre suffisamment conductrice.

Pour l'éventuel revêtement antireflet B d'un autre type, plusieurs techniques de dépôt sont possibles, celles impliquant un traitement
15 thermique ou celles se faisant à froid, notamment la technique sol-gel, les techniques de pyrolyse en phase pulvérulente, solide ou gazeuse, cette dernière étant également désignée sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition). La CVD peut être assistée par plasma. On peut aussi utiliser les techniques sous vide du type pulvérisation cathodique.

20 Le revêtement antireflet A peut aussi être déposé à chaud. De préférence, le revêtement A est déposé par pulvérisation cathodique et le revêtement B par pyrolyse du type CVD. Il est également possible, comme le préconise le brevet WO97/43224 précité, qu'une partie des couches de l'un ou l'autre des empilements soit déposée par une technique de dépôt à chaud du
25 type CVD, le reste de l'empilement étant déposé à froid par pulvérisation cathodique.

L'invention a également pour objet les applications de ces vitrages, dont la plupart ont déjà été évoqués : vitrine, présentoir, comptoir de magasin, vitrages pour le bâtiment, vitrage pour tout véhicule terrestre,
30 aérien ou marin, notamment parebrise de véhicule, lunette arrière, toit auto, vitre latérale, écran anti-éblouissement, pour tout dispositif d'affichage

comme les écrans d'ordinateur, la télévision, tout mobilier verrier, tout verre décoratif. Ces vitrages peuvent être bombés/trempés après dépôt des couches.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures :

□ figure 1 : un substrat muni d'un empilement antireflet A à quatre couches selon l'invention,

□ figure 2 : un vitrage monolithique muni de deux empilements antireflets (A, A) ou (A, B),

□ figure 3 : un vitrage feuilleté muni de deux empilements antireflets (A, A) ou (A, B).

La figure 1, très schématique, représente en coupe un verre 6 surmonté d'un empilement antireflet (A) à quatre couches.

La figure 2, très schématique également, représente en coupe un vitrage monolithique, avec un verre (6) muni sur chacune de ses faces d'un empilement antireflet.

La figure 3 représente en coupe un vitrage feuilleté, dont chacune des faces extérieures est traitée antireflet.

Les exemples 1 à 10 suivants sont des résultats de modélisation, les exemples 11 à 15 ont été effectivement réalisés. Tous les exemples 1 à 13 concernent des empilements antireflets à quatre couches, l'exemple 14 concernant un revêtement antireflets à trois couches. Les couches ont toutes été déposées de façon conventionnelle par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive, en atmosphère oxydante à partir de cible de Si ou de métal pour faire des couches en SiO₂ ou en oxyde métallique, à partir de cible de Si ou de métal en atmosphère nitrurante pour faire des nitrures, et dans une atmosphère mixte oxydante/nitrurante pour faire les oxynitrures. Les cibles en Si peuvent contenir un autre métal en faible quantité, notamment Zr, Al, notamment afin de les rendre plus conductrices.

EXEMPLES 1 à 10

Pour les exemples 2-4 et 7 à 10bis, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

(6) : Verre

(1) : SnO_2 indice $n_1 = 2$

5 (2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$

(3) : SnO_2 (ou Si_3N_4) indice $n_3 = 2$

(4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$

Pour les exemples comparatifs 5-6, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

10 (6) : Verre

(1) : SnO_2 indice 2

(2) : SiO_2 indice 1,46

(3) : TiO_2 indice 2,40

(4) : SiO_2 indice 1,46

15 les exemples 1 à 7 concernent un vitrage monolithique, les exemples 8 à 10 bis un vitrage feuilleté.

Exemple 1 (comparatif)

Il s'agit du verre 6 de la figure 1, mais sans aucun revêtement. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 2 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

Exemple 2

Il s'agit du verre 6 de la figure 1 muni sur une seule face de l'empilement antireflet.

25 Le tableau ci-dessous résumé l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 2	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,0	1,46	2,0	1,46
e_i	15 nm	35 nm	90 nm	105 nm

Cet exemple a pour but de minimiser au maximum la valeur de R_L du verre 6 (du côté revêtu) à incidence 60° .

Exemple 3

C'est la même configuration de vitrage que l'exemple 2, mais en ayant pour but à la fois d'abaisser la valeur de R_L du côté où se trouvent les couches et d'obtenir une couleur dans les bleu-verts (a^* et b^* négatifs) en réflexion, toujours à incidence 60° . Les épaisseurs ont été ajustées différemment :

EXEMPLE 3	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,0	1,46	2,0	1,46
e_i	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

Exemple 4

Nous sommes toujours dans la configuration des exemples 2 et 3. Ici, on privilégie l'obtention d'un compromis le meilleur possible entre l'abaissement maximal de la R_L à incidence oblique (60°) et l'abaissement de la R_L à incidence normale (0°) :

EXEMPLE 4	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,0	1,46	2,0	1,46
e_i	20 nm	35 nm	80 nm	105 nm

Exemple 5 comparatif

Cet exemple utilise une couche 3 (TiO_2) d'indice significativement plus élevé que celui préconisé dans l'invention. L'épaisseur optique de cette couche 3 est choisie identique à celle de la couche 3 de l'exemple 2.

EXEMPLE 5	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,0	1,46	2,40	1,46
e_i	15 nm	35 nm	75 nm	105 nm

Exemple 6 comparatif

Cet exemple reprend la même séquence de couches que l'exemple 5 comparatif, en ayant pour objectif de minimiser la valeur de R_L côté couches à incidence oblique (60°).

EXEMPLE 6	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,0	1,46	2,40	1,46
e_i	25 nm	35 nm	110 nm	105 nm

Exemple 7

Cet exemple a la configuration de la figure 2, à savoir un verre (6) revêtu sur ses deux faces du même empilement antireflet A. Le verre (6) est toujours du verre clair Planilux de 2 mm d'épaisseur.

- 5 L'objectif est ici d'obtenir un bon compromis entre un abaissement de la R_L et l'obtention d'une couleur esthétique en réflexion, ceci à 60° .

EXEMPLE 7	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,0	1,46	2,0	1,46
e_i	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

Exemple 8 comparatif

C'est un vitrage feuilleté comme représenté à la figure 3, mais sans aucun revêtement antireflet.

- 10 Sa structure est la suivante :

→ verre 6 : verre teinté dans la masse dans les verts, référencé sous le terme TSA^{3*} par Saint-Gobain Vitrage, de caractéristiques décrites dans le brevet EP 0 644 164 (composition très similaire à celle décrite dans le dernier exemple dudit brevet, mais avec un taux de fer total exprimé sous forme de

- 15 Fe_2O_3 qui n'est que de 0.92% en poids), et de 2,1 mm d'épaisseur,

→ feuille 7 : feuille en PVB de 0,7 mm,

→ verre 6' : verre clair Planilux de 1,6 mm d'épaisseur

Exemple 9

- 20 C'est le vitrage feuilleté selon la figure 3, avec la structure décrite dans l'exemple 8 comparatif, et, en face 4 (conventionnellement, les faces des verres constituant les vitrages sont numérotées par ordre croissant de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitable, bâtiment dans lequel le vitrage va être monté), un seul empilement antireflet selon l'invention, dont les caractéristiques sont données ci-dessous : l'objectif visé est ici le meilleur
- 25 compromis entre l'abaissement de R_L et l'obtention d'une couleur satisfaisante en réflexion "côté couches" à incidence oblique (60°) :

EXEMPLE 9	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_1	2,0	1,46	2,0	1,46
e_1	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

Exemple 9 bis

C'est le même vitrage qu'à l'exemple 9, à l'exception près qu'ici le verre 6 est plus épais et fait 3,3 mm d'épaisseur, pour obtenir un effet de filtre vis-à-vis du rayonnement solaire plus important.

5 Exemple 10

Il s'agit de la structure feuilletée selon la figure 3 et l'exemple 8, avec en face 4 l'empilement A selon l'exemple 9 et en face 1 un revêtement antireflet 3 différent de A et qui consiste en une couche en SiO_xN_y dont l'indice de réfraction décroît dans son épaisseur conformément à l'enseignement du brevet FR98/16118 précité, que l'on peut déposer par CVD plasma. Son épaisseur est de 260 nm environ.

Exemple 10 bis

C'est le même vitrage qu'à l'exemple 9, à l'exception près qu'ici le verre 6 est plus épais et fait 4.00 mm, pour obtenir un effet de filtre vis-à-vis du rayonnement solaire plus important.

EXEMPLES 11 à 13

Ces exemples ont été effectivement réalisés, tous sur des verres 6 clair de type Planilux de 2 mm d'épaisseur pour les exemples 11 et 12 et 4 mm pour l'exemple 13.

20 Exemple 11

Le verre, conformément à la figure 1, a été revêtu sur une de ses faces seulement de l'empilement antireflet selon l'invention suivant :

Verre ⁽⁶⁾ / SnO_2 ⁽¹⁾ / SiO_2 ⁽²⁾ / SnO_2 ⁽³⁾ / SiO_2 ⁽⁴⁾

EXEMPLE 11	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	≈ 2.05	$\approx 1,46$	≈ 2.05	$\approx 1,46$
e_i	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

Les couches en SiO_2 contiennent en fait environ 10% en poids d'oxyde d'aluminium, afin de leur conférer une meilleure durabilité, notamment chimique.

Le but de cet exemple est l'abaissement de la R_L à 60° et l'obtention de valeurs de a^* et b^* en réflexion négatives, et, en valeurs absolues, peu élevées en réflexion oblique (toujours côté couches).

Exemple 12

Par rapport à l'exemple 11, on a substitué les deux couches de SnO_2 par deux couches de Si_3N_4 .

On a donc la séquence :

Verre ⁽⁶⁾ / Si_3N_4 ⁽¹⁾ / SiO_2 ⁽²⁾ / Si_3N_4 ⁽³⁾ / SiO_2 ⁽⁴⁾

EXEMPLE 12	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	≈ 2.08	$\approx 1,46$	≈ 2.08	$\approx 1,46$
e_i	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

Les couches en SiO_2 contiennent également environ 10% en poids d'oxyde d'aluminium.

La substitution du SnO_2 par du Si_3N_4 permet de rendre l'empilement bombable/trempable. Cela signifie, au sens de l'invention, que quand le substrat revêtu subit un traitement thermique de ce type, ses propriétés optiques restent quasiment inchangées. De manière quantitative, on peut estimer qu'il n'y a pas de changement optique significatif en réflexion quand la valeur de $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ mesurant les variations de L^* , a^* et b^* avant et après traitement thermique reste inférieure à 2,5 ou, mieux, inférieure à 2.

Exemple 13

Le vitrage selon cet exemple est traité sur ses deux faces. Il est muni à la fois en faces 1 et 2 du même empilement, celui utilisé à l'exemple 11 (alternativement, l'une et/ou l'autre des couches en SnO_2 peut être remplacé par du Si_3N_4).

Le tableau ci-dessous regroupe pour tous les exemples du présent brevet les valeurs photométriques suivantes :

➡ $R_L(60^\circ)$: la réflexion lumineuse "côté couches" à 60° par rapport à la normale au vitrage, selon l'illuminant D_{65} , en %,

➡ $a^*(60^\circ)$, $b^*(60^\circ)$: les valeurs colorimétriques de la $R_L(60^\circ)$, sans unité,

5 ➡ $R_L(0^\circ)$: la réflexion lumineuse "côté couches" à incidence normale, en %,

➡ $a^*(0^\circ)$, $b^*(0^\circ)$: les valeurs colorimétriques de la R_L à incidence normale, sans unité,

➡ $T_L(0^\circ)$: la transmission lumineuse selon l'illuminant D_{65} , en %.

EXEMPLE	$R_L(60^\circ)$	$a^*(60^\circ)$	$b^*(60^\circ)$	$R_L(0^\circ)$	$a^*(0^\circ)$	$b^*(0^\circ)$	$T_L(0^\circ)$
1	15,4	-0,3	-0,3	8,0	-0,2	-0,5	90,8
2	11,8	2,2	-4,5	5,8	3,5	-19,3	92,9
3	12,1	-1,0	-1,9	5,3	-2,2	-2,6	93,5
4	11,9	1,8	-1,9	5,0	9,8	-23,5	93,8
5	13,8	5,4	-4,3	9,1	1,2	-17,3	89,7
6	11,8	2,1	-4,8	6,2	-5,6	-6,6	92,5
7	7,9	-2,9	-6,3	2,5	-7,0	-7,0	96,3
8	13,7	-2,9	0,4	7,2	-2,8	0,0	78,7
9	10,0	-5,6	-1,2	4,5	-6,1	-1,9	80,7
9bis	9,1	-6,8	-1,6	4,0	-7,3	-2,0	75,0
10	7,3	-3,3	-2,9	1,8	-5,6	-6,0	83,4
10bis	6,5	-4,8	-3,2	1,7	-6,2	-5,7	75,0
11	11,8	-0,7	-0,8	5,3	-3,4	-0,4	92,3
12	11,6	-0,6	-0,9	5,2	-3,7	-7,1	94,0
13	7,7	-0,6	-2,1	2,3	-3,7	-7,1	95,3

Les exemples 11 et 12 ont subi un test de durabilité mécanique, le test

10 TABER consistant à soumettre le substrat sur sa face revêtue de couches minces à un frottement circulaire par des meules abrasives chargées sous 500 grammes. Après 650 tours, la différence de flou observée ΔH est de 1,6 pour l'exemple 12 et n'est que de 0,5 pour l'exemple 13.

Cela confirme que les empilements selon l'invention, même déposés
15 par pulvérisation cathodique, ont une durabilité satisfaisante, encore accrue

si on privilégie le Si_3N_4 plutôt que le SnO_2 pour constituer tout ou partie des couches à haut indice.

Du tableau récapitulatif des données photométriques de l'ensemble des exemples, on peut faire les remarques suivantes :

- 5 ➡ une fois les indices de réfraction sélectionnés, on peut ajuster les épaisseurs géométriques des couches selon que l'on mette plutôt l'accent sur la R_L ou la colorimétrie : de la comparaison des exemples 2 et 3, on voit que l'on peut descendre sous la barre des 12% en R_L à 60° , mais avec un a^* positif (exemple 2), pour un substrat de verre clair revêtu sur une seule face
- 10 notamment, ou alors avoir une valeur de R_L légèrement supérieure mais en contrepartie s'assurer que a^* et b^* à 60° sont bien négatifs,
- ➡ l'exemple 4 permet à la fois de descendre sous la barre des 12% en R_L à 60° , et d'atteindre 5% de R_L à 0° . Cela peut être intéressant quand il s'agit de verres du type comptoirs, susceptibles d'être observés sous des angles
- 15 d'incidence très variés.

On peut parvenir selon l'invention en dessous des 8% de R_L à incidence oblique, si on munit le verre d'empilements antireflet sur ses deux faces (exemple 7).

- ➡ Les exemples comparatifs 5 et 6 montrent l'avantage d'utiliser du SnO_2 ou
- 20 du Si_3N_4 plutôt que du TiO_2 en couche à haut indice : l'exemple 5 tente de reproduire, en épaisseur optique, l'exemple 2 (180 nm d'épaisseur optique dans les deux cas pour la couche 3), mais le résultat est moins bon : la R_L à 60° est de 13,8%. L'exemple 6 montre qu'on peut parvenir à des valeurs de R_L meilleures à 60° , mais au prix d'un fort épaissement de la couche 3 (264 nm
- 25 d'épaisseur optique), ce qui n'est pas satisfaisant en termes de rendement de production.

➡ Les exemples en vitrage feuilleté confirment l'intérêt qu'il y a à munir des parebrise de voiture de revêtements antireflets selon l'invention.

- ➡ on gagne plus de 6% de R_L à 60° pour un pare-brise traité deux faces avec
- 30 l'empilement de l'invention déposé en face 4 (exemple 10) par rapport à un parebrise standard (exemple 8). Cela permet donc soit d'augmenter le niveau

de transmission lumineuse, soit d'utiliser des verres plus foncés ou plus épais, donc de mieux protéger les passagers du véhicule de la chaleur tout en passant la barre des 75% en T_L ; c'est ce que montrent les exemples 10 et 10 bis d'une part, 9 et 9 bis d'autre part.

- 5 ➡ les exemples 11 à 13 confirment les résultats modélisés : par rapport au verre nu de l'exemple 1, on abaisse ainsi la R_L à 60° d'au moins 3%, quasiment 4%, en parvenant à maintenir les valeurs de a^* et b^* correspondantes négatives et d'au plus 2,1 en valeur absolue (et même d'au plus 1 en valeur absolue pour a^*). L'effet est encore plus marqué si le verre est traité sur ses
- 10 deux faces, avec une chute de plus de 7% de la R_L à 60° . En outre, dans tous les cas, il y a aussi un abaissement notable de la R_L à incidence normale (d'environ 3% par face traitée), avec également des a^* et b^* négatifs : une personne observant le vitrage dans une large plage d'angles d'incidence aura donc la vision d'un vitrage peu réfléchissant et qui ne "bascule pas" d'une
- 15 teinte à l'autre en réflexion selon la façon dont on le regarde, ce qui est très avantageux.

Exemple 14

- Cet exemple concerne un empilement selon l'invention à trois couches seulement, les deux premières couches 1, 2 étant remplacées par une couche
- 20 unique 5, comme représenté en figure 1.

Le substrat est un verre clair Planilux de 2 mm d'épaisseur, traité sur une seule de ses faces. L'empilement est le suivant :

Verre / 60 nm SiO_xN_y ($n = 1,70$) / 100 nm Si_3N_4 / 95 nm SiO_2

Les données photométriques du verre revêtu sont les suivantes :

- 25 $R_L(60^\circ) = 12.1\%$ $a^* = -0.3$ $b^* = -1.2$
 $R_L(0^\circ) = 5.3\%$ $a^* = -2.9$ $b^* = -5.0$
 $T_L(0^\circ) = 93.5\%$

- On peut ainsi atteindre avec trois couches des performances similaires à celles d'un empilement antireflet selon l'invention à quatre couches : la
- 30 colorimétrie en réflexion à 60 et 0° est satisfaisante. L'empilement à trois couches présente en outre une durabilité, notamment mécanique, au moins

équivalente, voire supérieure, à l'empilement à quatre couches de l'invention utilisant au moins une couche en Si_3N_4 .

Exemple 15

Cet exemple concerne un vitrage feuilleté avec en face 4 le empilement antireflets ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$) selon l'invention, et, entre les deux feuilles de PVB d'assemblage, une feuille de PET fonctionnalisée par le revêtement anti-solaire (oxyde d'indium/Ag/oxyde d'indium/Ag/oxyde d'indium).

La séquence est la suivante :

10 Verre Planilux de 2,1 mm/PVB de 380 microns/PET de 160 microns/ In_2O_3 de 20 nm/Ag de 7 nm/ In_2O_3 de 60 nm/Ag de 7 nm/ In_2O_3 de 20 nm/PVB de 380 microns/verre Planilux de 2,1 mm/ Si_3N_4 de 17 nm/ SiO_2 de 18 nm/ Si_3N_4 de 104 nm/ SiO_2 de 108 nm

15 La valeur de réflexion lumineuse à 60° $R_L(60^\circ)$ est de 11,2%, alors qu'elle est de 14,9% si on la mesure sur un vitrage feuilleté identique mais dépourvu du revêtement antireflets en face 4.

La valeur de T_L à 0° est de 75.1% (elle est de 75,3% sans revêtement antireflets).

20 La valeur de réflexion énergétique à 0° (incidence normale) $R_E(0^\circ)$ est de 25,6% et la valeur de transmission énergétique à 0° $T_E(0^\circ)$ est de 52,2%.

Cet exemple montre l'efficacité d'un revêtement anti-solaire, qui réfléchit significativement l'infrarouge. Mais en contrepartie, l'utilisation d'un tel revêtement tend à augmenter la réflexion lumineuse côté intérieur. L'empilement antireflets selon l'invention permet de compenser cette
25 augmentation de réflexion, et de maintenir le niveau de réflexion (intérieure) qu'aurait le feuilleté sans le revêtement anti-solaire.

Le même effet anti-solaire est obtenu si on utilise un revêtement à deux couches d'argent directement déposé sur l'un des verres, avec une seule feuille de PVB intercalaire.

REVENDEICATIONS

1. Substrat transparent (6), notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence oblique fait d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, *caractérisé en ce que* l'empilement comporte successivement :
 - ➡ une première couche (1), à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,
 - ➡ une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,
 - ➡ une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 70 et 120 nm,
 - ➡ une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 d'au moins 80 nm.
2. Substrat (6) selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* n_1 et/ou n_3 sont compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10.
3. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* n_2 et/ou n_4 sont compris entre 1,35 et 1,55.
4. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* e_1 est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre 15 et 25 nm.
5. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* e_2 est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 35 nm, de préférence inférieur ou égal à 30 nm.
6. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* e_3 est inférieur ou égal à 120 nm, et notamment d'au moins 75 nm.
7. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* e_4 est supérieur ou égal à 80 nm, et notamment inférieur ou égal à 120 nm.
8. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la première couche (1) à haut indice et la seconde couche (2) à bas

indice sont remplacées par une couche unique (5) d'indice intermédiaire n_5 compris entre 1,65 et 1,80, et ayant de préférence une épaisseur optique e_{opt5} comprise entre 50 et 140 nm, de préférence entre 85 et 120 nm.

9. Substrat (6) selon la revendication 8, *caractérisé en ce que* la couche (5) d'indice intermédiaire est à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, ou est à base d'un oxynitrure ou oxycarbure de silicium et/ou d'oxynitrure d'aluminium.

10. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche à haut indice (3) sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium.

11. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, notamment d'une superposition de deux couches comme $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$.

12. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la seconde couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

13. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* ledit substrat est en verre, clair ou teinté dans la masse.

14. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement (A) de couches minces s'en trouve abaissée d'une valeur minimale de 3 ou 4% selon un angle d'incidence compris entre 50 et 70°.

15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement (A) de couches minces est telle que les valeurs de a^* et b^*

correspondantes dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*) sont négatives, selon un angle d'incidence compris entre 50 et 70°.

16. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'empilement (A) antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice du nitrure de silicium ou d'aluminium de façon à ce qu'il soit apte à subir un traitement thermique du type bombage, trempe, recuit.

17. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* est composé du seul substrat (6), muni sur une de ses faces de l'empilement (A) de couche antireflet et sur son autre face soit d'aucun empilement antireflet, soit également d'un empilement (A) de couches antireflet, soit d'un autre type (B), de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant.

18. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 16, *caractérisé en ce qu'il a* une structure feuilletée qui associe deux substrats verriers (6, 6') à l'aide d'une feuille (7) en matériau thermoplastique, le substrat (6) étant muni, côté opposé à l'assemblage, de l'empilement (A) antireflet et le substrat (6') étant muni, côté opposé à l'assemblage, soit d'aucun revêtement antireflet, soit également d'un empilement (A) antireflet, soit d'un autre type (B) de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant, ledit revêtement ayant une autre fonctionnalité pouvant aussi se trouver sur l'une des faces des substrats tournées vers la feuille thermoplastique d'assemblage.

19. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 16, *caractérisé en ce qu'il a* une structure feuilletée avec une ou plusieurs feuilles de polymère d'assemblage, avec en faces 1 et/ou 4 le revêtement antireflets (A), et en contact avec la ou une des feuilles d'assemblage un revêtement anti-solaire, notamment à deux couches d'argent.

20. Vitrage selon la revendication 17 ou la revendication 18, *caractérisé en ce que* l'autre type (B) de revêtement antireflet est choisi parmi les revêtements suivants :

➡ une seule couche à bas indice, inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment d'environ 1,35 - 1,48, notamment à base d'oxyde de silicium,

➡ une seule couche dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur, notamment du type oxynitrure de silicium SiO_xN_y , avec x et y variant dans son épaisseur,

➡ un empilement à deux couches, comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8, notamment en oxyde d'étain, oxyde de zinc, oxyde de zirconium, oxyde de titane, nitrure de silicium ou d'aluminium, puis une couche à bas indice, inférieur à 1,65, notamment en oxyde, oxynitrure ou oxycarbure de silicium,

➡ un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,8 du type oxycarbure ou oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice élevé supérieur à 1,9 du type SnO_2 , TiO_2 , une couche à bas indice, inférieur à 1,65 du type oxyde mixte Si-Al, oxyde de silicium.

21. Procédé d'obtention du vitrage selon l'une des revendications 17 ; 18 ou 20, *caractérisé en ce qu'on* dépose le ou les empilements (A) antireflets par pulvérisation cathodique, et l'éventuel revêtement (B) antireflet par une technique sol-gel, une technique de pyrolyse du type CVD, CVD plasma, par pulvérisation cathodique ou décharge couronne.

22. Application du vitrage selon l'une des revendications 17 à 20 en tant que vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, en tant que présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, en tant que vitrage pour véhicule tels que les vitres latérales, la lunette arrière, le toit auto, le parebrise ou en tant que vitrage de protection d'objet du type tableau, en tant qu'écran anti-éblouissement d'ordinateur, en tant que mobilier verrier.

1/1

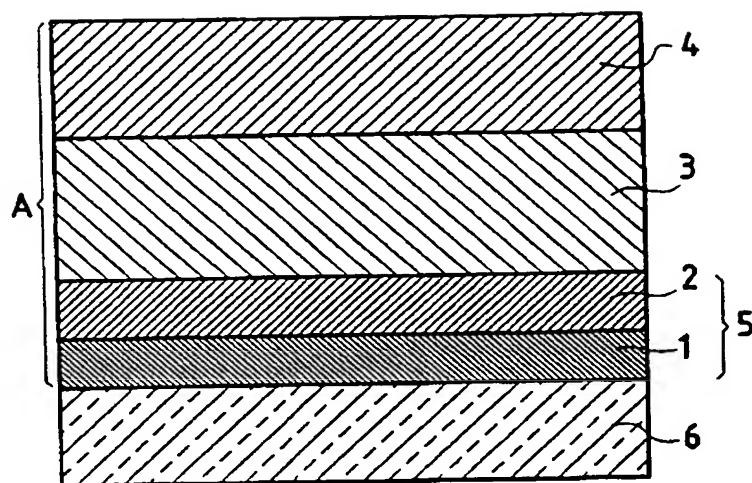


FIG. 1

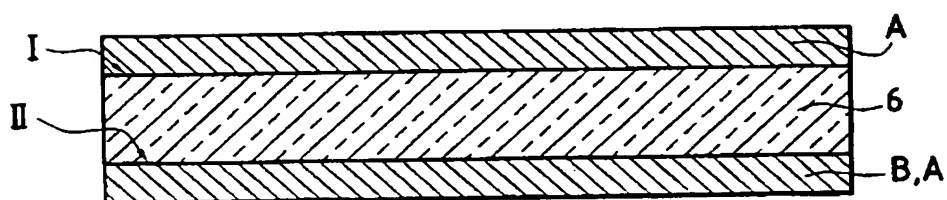


FIG. 2

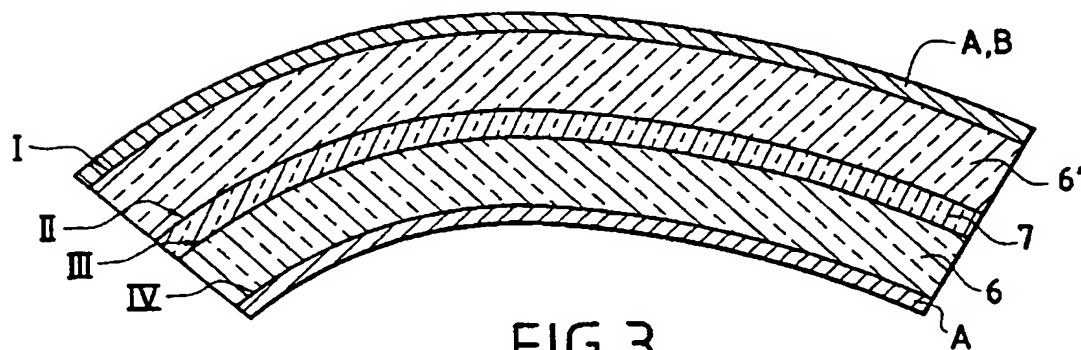


FIG. 3

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Appl. No.

PCT/FR 00/03209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G02B1/11 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 43224 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ;BOIRE PHILIPPE (FR); ZAGDOUN GEORGES (FR)) 20 November 1997 (1997-11-20) cited in the application page 4, line 14 -page 16, line 25; figures 1-3; examples 1-9	1-22
X	FR 2 713 624 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 16 June 1995 (1995-06-16)	1-7,12, 13,17, 21,22
A	figure 1; examples 1,2	9,10,20
A	US 5 891 556 A (ANDERSON CHARLES-EDWARD ET AL) 6 April 1999 (1999-04-06) column 6, line 60 -column 7, line 39; figure 1; examples 1-3	1-22
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2001

Date of mailing of the international search report

30/01/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sarneel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/03209

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 515 847 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 2 December 1992 (1992-12-02) cited in the application column 2, line 43 -column 6, line 19; figures 1,2; examples 1-4 -----	1-10, 12-14, 21,22
A	US 5 939 201 A (JORET LAURENT ET AL) 17 August 1999 (1999-08-17) column 6, line 33 -column 8, line 4; figure 1 -----	1,16,20, 22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 183 (M-400), 30 July 1985 (1985-07-30) & JP 60 050022 A (TOYOTA JIDOSHA KK), 19 March 1985 (1985-03-19) abstract -----	1,17,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/FR 00/03209

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9743224 A	20-11-1997	FR 2748743 A	21-11-1997
		BR 9702221 A	23-02-1999
		CA 2227031 A	20-11-1997
		CZ 9800127 A	17-06-1998
		EP 0839122 A	06-05-1998
		JP 11509513 T	24-08-1999
		PL 324499 A	25-05-1998
		US 6068914 A	30-05-2000
FR 2713624 A	16-06-1995	NONE	
US 5891556 A	06-04-1999	FR 2730990 A	30-08-1996
		AT 192125 T	15-05-2000
		CA 2170192 A	24-08-1996
		DE 69607878 D	31-05-2000
		DE 69607878 T	18-01-2001
		EP 0728712 A	28-08-1996
		EP 0911302 A	28-04-1999
		ES 2147903 T	01-10-2000
		FI 960827 A	24-08-1996
		JP 8337441 A	24-12-1996
EP 0515847 A	02-12-1992	JP 2877553 B	31-03-1999
		JP 4357134 A	10-12-1992
		JP 2877554 B	31-03-1999
		JP 4357135 A	10-12-1992
		DE 69201459 D	30-03-1995
		DE 69201459 T	14-06-1995
		KR 9411127 B	23-11-1994
		US 5318830 A	07-06-1994
US 5939201 A	17-08-1999	FR 2752235 A	13-02-1998
		BR 9702119 A	26-01-1999
		CZ 9703524 A	18-03-1998
		EP 0823407 A	11-02-1998
		EP 0824505 A	25-02-1998
		WO 9732823 A	12-09-1997
		JP 11504615 T	27-04-1999
		PL 324087 A	11-05-1998
JP 60050022 A	19-03-1985	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 00/03209

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G02B1/11 C03C17/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G02B C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 43224 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ;BOIRE PHILIPPE (FR); ZAGDOUN GEORGES (FR)) 20 novembre 1997 (1997-11-20) cité dans la demande page 4, ligne 14 -page 16, ligne 25; figures 1-3; exemples 1-9	1-22
X	FR 2 713 624 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 16 juin 1995 (1995-06-16)	1-7,12, 13,17, 21,22
A	figure 1; exemples 1,2	9,10,20
A	US 5 891 556 A (ANDERSON CHARLES-EDWARD ET AL) 6 avril 1999 (1999-04-06) colonne 6, ligne 60 -colonne 7, ligne 39; figure 1; exemples 1-3	1-22
	--- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 janvier 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/01/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sarneel, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 00/03209

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 515 847 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 2 décembre 1992 (1992-12-02) cité dans la demande colonne 2, ligne 43 - colonne 6, ligne 19; figures 1,2; exemples 1-4	1-10, 12-14, 21,22
A	US 5 939 201 A (JORET LAURENT ET AL) 17 août 1999 (1999-08-17) colonne 6, ligne 33 - colonne 8, ligne 4; figure 1	1,16,20, 22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 183 (M-400), 30 juillet 1985 (1985-07-30) & JP 60 050022 A (TOYOTA JIDOSHA KK), 19 mars 1985 (1985-03-19) abrégé	1,17,18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/03209

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9743224	A	20-11-1997	FR 2748743 A BR 9702221 A CA 2227031 A CZ 9800127 A EP 0839122 A JP 11509513 T PL 324499 A US 6068914 A	21-11-1997 23-02-1999 20-11-1997 17-06-1998 06-05-1998 24-08-1999 25-05-1998 30-05-2000
FR 2713624	A	16-06-1995	AUCUN	
US 5891556	A	06-04-1999	FR 2730990 A AT 192125 T CA 2170192 A DE 69607878 D DE 69607878 T EP 0728712 A EP 0911302 A ES 2147903 T FI 960827 A JP 8337441 A	30-08-1996 15-05-2000 24-08-1996 31-05-2000 18-01-2001 28-08-1996 28-04-1999 01-10-2000 24-08-1996 24-12-1996
EP 0515847	A	02-12-1992	JP 2877553 B JP 4357134 A JP 2877554 B JP 4357135 A DE 69201459 D DE 69201459 T KR 9411127 B US 5318830 A	31-03-1999 10-12-1992 31-03-1999 10-12-1992 30-03-1995 14-06-1995 23-11-1994 07-06-1994
US 5939201	A	17-08-1999	FR 2752235 A BR 9702119 A CZ 9703524 A EP 0823407 A EP 0824505 A WO 9732823 A JP 11504615 T PL 324087 A	13-02-1998 26-01-1999 18-03-1998 11-02-1998 25-02-1998 12-09-1997 27-04-1999 11-05-1998
JP 60050022	A	19-03-1985	AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.